

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2907 106 C2

⑥1 Int. Cl. 4:
B01J 23/89
F 01 N 3/20

②1 Aktenzeichen: P 29 07 106.5-41
②2 Anmeldetag: 23. 2. 79
④3 Offenlegungstag: 4. 9. 80
④8 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 19. 12. 85

THE BRITISH LIBRARY
22 JAN 1986
SCIENCE
REFERENCE LIBRARY

DE 2907 106 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:

Bozon, Alfred, 6451 Erlensee, DE; Koberstein, Edgar,
Dr., 8755 Alzenau, DE; Pietka, Hans-D., Dr., 6463
Freigericht, DE; Völker, Herbert, Ing.(grad.), 6450
Hanau, DE; Lakatos, Eduard, Dr., 7888 Rheinfeld n.,
DE

⑤6 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 24 16 753
DE-OS 23 06 395

⑥4 Abgaskatalysator und seine Verwendung zur Reinigung der Abgase von Verbrennungskraftmaschinen

DE 2907 106 C2

29 07 106

Patentansprüche:

1. Abgaskatalysator mit einer auf Aluminiumoxid der Übergangsreihe aufgetragenen aktiven Phase aus 0,03 bis 3 Gew.-% Platin und Rhodium und gegebenenfalls einem aus Aluminium, Titan, Chrom, Mangan, Kobalt und/oder Nickel bestehenden Unedelmetall, mit einem Gewichtsverhältnis zwischen Platin und Rhodium von 2 : 1 bis 20 : 1 und gegebenenfalls einem Atomverhältnis zwischen Platingruppenmetallen und den Unedelmetallen von 1 : 6 bis 2 : 1, erhalten durch Imprägnieren des gegebenenfalls mit Erdalkalimetall glitzerstabilisierten Trägermaterials mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes des Platins und Rhodiums und gegebenenfalls der Unedelmetalle, Trocknen und Behandeln in einem Wasserstoff enthaltenden Gasstroms bei Temperaturen von 250 bis 650°C, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Phase als weiteres Unedelmetall Zinn enthalten kann, der Katalysator weiterhin 5 bis 15 Gew.-% an einem Gemisch von CeO_2 und ZrO_2 in Gewichtsverhältnissen von 20 : 80 bis 80 : 20 und 1 bis 10 Gew.-% an Fe_2O_3 enthält, wobei das gegebenenfalls glitzerstabilisierte und gegebenenfalls bei 900°C getemperte Trägermaterial vor dem Imprägnieren mit der Lösung des Platin- und Rhodiumsalzes sowie gegebenenfalls der Unedelmetalle mit einer wäßrigen Lösung von Cer-, Zirkonium- und Eisensalz imprägniert oder mit deren Oxiden vermischt und anschließend 30 bis 180 Min. an Luft bei 500 bis 700°C getempert wird.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er in Form eines Überzugs auf einem wabenförmigen Träger aus Keramik oder Metall in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägers, vorliegt.

3. Verwendung des Katalysators nach den Ansprüchen 1 und 2 zur gleichzeitigen Beseitigung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden aus den Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen.

Die Erfindung betrifft einen gleichzeitig die Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen und die Reduktion von Stickoxiden in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen vermittelnden Katalysator mit einer auf Aluminiumoxid der Übergangsreihe aufgetragenen aktiven Phase aus 0,03 bis 3 Gew.-% Platin und Rhodium und gegebenenfalls einem aus Aluminium, Titan, Chrom, Mangan, Kobalt und/oder Nickel bestehenden Unedelmetall, mit einem Gewichtsverhältnis zwischen Platin und Rhodium von 2 : 1 bis 20 : 1 und gegebenenfalls einem Atomverhältnis zwischen den Platingruppenmetallen und den Unedelmetallen von 1 : 6 bis 2 : 1, erhalten durch Imprägnieren des gegebenenfalls mit Erdalkalimetall glitzerstabilisierten Trägermaterials mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes des Platins und Rhodiums und gegebenenfalls der Unedelmetalle, Trocknen und Behandeln in einem Wasserstoff enthaltenden Gasstrom bei Temperaturen von 250 bis 650°C.

Sogenannte Drei-Weg-Katalysatoren besitzen die Eigenschaft, die Schadstoffe CO, HC und NO_x in einem bestimmten Bereich der Abgaszusammensetzung zu konvertieren. Sie werden zur Zeit bei Kraftfahrzeugen in Verbindung mit einem regelbaren Vergaser oder einer Einspritzanlage zur Abgasreinigung erprobt. Mittels einer Sauerstoff-Meß-Sonde, der sogenannten λ -Sonde, wird der O_2 -Gehalt im Abgas ermittelt. Die Sonde erzeugt eine Spannung im Bereich zwischen 200 und 800 mV, je nach dem im Abgas herrschenden O_2 -Partialdruck. Die Spannung wird elektronisch verstärkt und regelt über einen Regler die Gemischbildung des Einspritzsystems oder eines Vergasers. Die Regelung erfolgt so, daß die Zusammensetzung des Abgasgemisches in einer möglichst engen Bandbreite immer die optimale, simultane Konvertierung von CO, HC und NO_x am günstigsten Betriebspunkt des Katalysators ermöglicht.

Für einen effektiven Betrieb von Regelsystem und Katalysator sind folgende Voraussetzungen erforderlich:

1. Die Gemischzusammensetzung soll möglichst stöchiometrisch sein, d. h. bei vollständiger Konvertierung der Abgaskomponenten würden nur die Reaktionsprodukte CO_2 , H_2O und N_2 übrigbleiben ($\lambda = 1$);
2. der optimale Betriebspunkt des Katalysators sollte möglichst nahe bei $\lambda = 1$ oder darüber hinaus im mageren Abgasbereich liegen;
3. die Kennlinie der λ -Sonde sollte am stabilsten Regelpunkt mit dem optimalen Betriebspunkt des Katalysators möglichst übereinstimmen.

Bei bekannten Drei-Weg-Katalysatoren und den gegenwärtig im Serieneinsatz befindlichen λ -Sonden weichen aber die optimalen Betriebs- bzw. Regelpunkte deutlich voneinander ab. So liegt zum Beispiel der Bereich, bei dem die höchsten CO- und NO_x -Konvertierungen im dynamischen Betrieb erzielt werden, zwischen $\lambda = 0,985$ – $0,990$, entsprechend dem Kraftstoff-Luftverhältnis $\text{A/F} = 14,48$ – $14,55$, während die λ -Sonde ihren optimalen Betriebspunkt bei 350 mV, entsprechend $\lambda = 1,001$, hat.

Es besteht somit eine Differenz zwischen den optimalen Arbeitspunkten des Katalysators und der λ -Sonde von $\Delta\lambda = 0,016$ – $0,011$, ein Nachteil, welcher durch die Regelung kompensiert werden muß. Mit einer elektronischen Regelung ist dies nur in begrenztem Umfang über die Regelzeitkonstante möglich, was dazu führt, daß der Katalysator mit einem Abgas beaufschlagt wird, das eine andere Zusammensetzung besitzt, wie sie zur maximalen Konvertierung aller Schadstoffe erforderlich wäre. Die weiter voranschreitende Gesetzgebung in den USA, welche eine Absenkung der NO_x -Emission ab 1982 auf 0,42 g/M verlangt, erfordert deshalb einen Katalysator, dessen optimaler Betriebspunkt näher bei $\lambda = 1$ liegt.

Aus der DE-OS 24 16 753 ist ein Platin und Rhodium und mindestens ein Unedelmetall aus der Reihe Aluminium, Chrom, Mangan und Kobalt enthaltender Katalysator bekannt, der ein Atomverhältnis zwischen Platingruppenmetall und Unedelmetall von 1 : 40 bis 1 : 2,40 aufweist. Der Träger kann aus einer mit Calciumionen stabilisierten Aktivtonerde auf einem keramischen Material, beispielsweise Cordierit, bestehen. Die Herstellung

des Trägers erfolgt beispielsweise durch Eintauchen des Monolithen in eine mit Calciumionen versehene Aluminiumoxidaufschlämmung, anschließendes Trocknen und Calcinieren. Dieser Träger wird sodann mit den Salzen der Platingruppenmetalle und der Unedelmetalle imprägniert, getrocknet und bei Temperaturen von 450 bis 1000° C im Wasserstoffstrom reduzierend erhitzt.

Die vorstehend genannte Offenlegungsschrift betrifft einen Zusatz zu der als DE-OS 23 06 395 veröffentlichten Patentanmeldung. In dieser Druckschrift sind Rhodium und Platin enthaltende Trägerkatalysatoren beschrieben, die außerdem noch die Unedelmetalle Aluminium, Titan, Chrom, Mangan, Kobalt und/oder Nickel enthalten können, wobei das Atomverhältnis zwischen Platingruppenmetall und Unedelmetall 1 : 4 bis 1 : 1 beträgt. Der Träger kann dabei aus einem keramischen Körper bestehen, der mit einer wäßrigen Erdalkalisalzlösung enthaltenden Dispersion von gamma-Aluminiumoxid in Berührung gebracht wurde.

Diese bekannten Katalysatoren sind Drei-Weg-Katalysatoren, zu deren Weiterentwicklung die Aufgabe gestellt wurde, neben der Verschiebung des optimalen Betriebspunktes in den mageren Abgasbereich den Konvertierungsgrad der Schadstoffe zu verbessern, die Anspringtemperatur zu senken, den Katalysatorbetriebsbereich, das sog. λ -Fenster, zu verbreitern und das Signal einer im Abgasstrom arbeitenden Sauerstoff-Analysensonde für ein elektronisches Gemischregelungssystem schärfer auszuprägen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Platin und Rhodium und gegebenenfalls bestimmte Nichtedelmetalle enthaltende aktive Phasen in Verbindung mit einem Trägermaterial aus Aluminiumoxid der Übergangsreihe, welches Zusätze bestimmter Elemente in Oxidform und in bestimmten Mengenverhältnissen enthält, dann die gewünschte Verschiebung des Betriebspunktes liefern, wenn Trägermaterial und Aktivphase auf bestimmte Weise hergestellt sind. Unter Aluminiumoxid der Übergangsreihe ist aktives, d. h. katalysförderndes Aluminiumoxid zu verstehen, welches die folgenden kristallographisch bestimmbaren Phasen enthalten kann: γ -, η -, δ -, θ - bzw. ζ -, κ - und χ -Al₂O₃.

Gegenstand der Erfindung ist ein Abgaskatalysator mit einer auf Aluminiumoxid der Übergangsreihe aufgetragenen aktiven Phase aus 0,03 bis 3 Gew.-% Platin und Rhodium und gegebenenfalls einem aus Aluminium, Titan, Chrom, Mangan, Kobalt und/oder Nickel bestehenden Unedelmetall, mit einem Gewichtsverhältnis zwischen Platin und Rhodium von 2 : 1 bis 20 : 1 und gegebenenfalls einem Atomverhältnis zwischen den Platingruppenmetallen und den Unedelmetallen von 1 : 6 bis 2 : 1, erhalten durch Imprägnieren des gegebenenfalls mit Erdalkalimetall glisterstabilisierten Trägermaterials mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes des Platins und Rhodiums und gegebenenfalls der Unedelmetalle, Trocknen und Behandeln in einem Wasserstoff enthaltenden Gasstrom bei Temperaturen von 250 bis 650° C.

Der erfindungsgemäße Katalysator ist dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Phase als weiteres Unedelmetall Zinn enthalten kann, der Katalysator weiterhin 5 bis 15 Gew.-% an einem Gemisch von CeO₂ und ZrO₂ in Gewichtsverhältnissen von 20 : 80 bis 80 : 20 und 1 bis 10 Gew.-% an Fe₂O₃ enthält, wobei das gegebenenfalls glisterstabilisierte und gegebenenfalls bei 900° C getemperte Trägermaterial vor dem Imprägnieren mit der Lösung des Platin- und Rhodiumsalzes sowie gegebenenfalls der Unedelmetalle mit einer wäßrigen Lösung von Cer-, Zirkonium- und Eisensalz imprägniert oder mit deren Oxiden vermischt und anschließend 30 bis 180 Min. an Luft bei 500 bis 700° C getempert wird.

Das Atomverhältnis zwischen den Platingruppenmetallen und den Unedelmetallen beträgt vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 1. Der erfindungsgemäße Katalysator weist vorzugsweise 10 Gew.-% an einem Gemisch von CeO₂ und ZrO₂ und insbesondere 2 bis 6 Gew.-% an Fe₂O₃ auf.

Unter den Herstellungsmaßnahmen für diesen Platin/Rhodium-Katalysator sind insbesondere die Bedingungen für die Temperung des Trägermaterials und für die abschließende Reduktionsbehandlung des Gesamtsystems wesentlich. Mit Calcium glisterstabilisiertes gamma-Aluminiumoxid wird als Ausgangsstoff für das Trägermaterial bevorzugt.

Die auf dem Katalysator vorliegende aktive Phase liegt in an sich bekannten Konzentrationen vor; mit 0,03–3 Gew.-% sind Katalysatoren für alle Anwendungsgebiete der Abgasreinigung inbegriffen.

Die aktive Phase kann neben den beiden Platingruppenmetallen noch eine oder mehrere der genannten Nichtedelmetalle enthalten. Dabei wird bevorzugt, daß das Nichtedelmetall Aluminium oder Nickel ist, wobei zwischen den Platingruppenmetallen und dem Aluminium ein Gewichtsverhältnis von 3 : 1–1 : 1 und zwischen den Platingruppenmetallen und dem Nickel ein Gewichtsverhältnis zwischen 4 : 1–2 : 1 vorliegt.

Der erfindungsgemäße Trägerkatalysator kann in Form eines Überzugs auf einem wabenförmigen Träger aus Keramik oder Metall in einer Menge von 5–30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägers, vorliegen. Geeignete Keramikwaben können aus α -Al₂O₃, Mullit, Zirkon, Zirkonmullit, Cordierit, Bariumtitanat, Porzellan, Thoriumoxid, Steatit, Magnesiumoxid, Borcarbid oder Siliciumcarbid bestehen. Metallwaben können abwechselnd aufeinander angeordneten gewellten und glatten hochtemperaturfesten Stahlblechen gefertigt sein. Sie können auch aus abwechselnd aufeinander angeordneten glatten und gewellten Lagen aus hochtemperaturfestem und zunderbeständigem Stahl bestehen, wobei eine Lage aus gewelltem Blech mit einer Lage aus glattem Siebgewebe oder eine Lage aus glattem Blech mit einer Lage aus gewelltem Siebgewebe oder eine Lage aus gewelltem Siebgewebe mit einer Lage aus glattem Siebgewebe abwechselt. Als Metall kommen Legierungen mit den Hauptbestandteilen Eisen, Chrom, Aluminium und gegebenenfalls noch Cer oder Yttrium in Frage, wobei das Material zur Schaffung einer verankerungsgünstigen Oberfläche in einem sauerstoffhaltigen Gas unter Bedingungen von Temperatur und Zeit erhitzt wird, unter denen sich aus dem in der Legierung enthaltenen Aluminium eine Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid ausbildet. Das Metall kann aber auch einfacher Kohlenstoffstahl oder einfaches Gußeisen sein, welches mit einer Aluminium/Eisen-Diffusionsschicht, erhalten durch mindestens 1 Minute langes Tempern von aluminiumbeschichtetem Eisen oder Stahl bei Temperaturen zwischen 600 und 1200° C, überzogen ist.

Obgleich die Verwendung eines wabenförmigen Trägers vorgezogen wird, kann das Trägermaterial auch als geformtes Schüttgut vorliegen. In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, den Katalysator in Form eines

29 07 106

Überzugs auf tragenden Schüttgutkörpern aus den genannten Keramik- bzw. Metall-Materialien einzusetzen.

Das Verfahren zur Herstellung des beschriebenen Katalysators besteht darin, daß das gegebenenfalls mit Erdalkalimetall gitterstabilisierte und gegebenenfalls bei 900° C getemperte Trägermaterial vor dem Imprägnieren mit der Lösung des Platin- und Rhodiumsalzes sowie gegebenenfalls der Unedelmetalle mit einer wäßrigen Lösung von Cer-, Zirkonium- und Eisensalz imprägniert oder mit deren Oxiden vermischt und anschließend 30-180 Min. an Luft bei 500-700° C getempert wird. Hierauf wird mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes des Platins, Rhodiums und gegebenenfalls eines oder mehrerer der Elemente Aluminium, Titan, Zinn, Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel imprägniert, getrocknet und anschließend bei Temperaturen von 250-650, vorzugsweise 450-550° C in einem Wasserstoff enthaltenden Gasstrom behandelt. Mit Calcium gitterstabilisiertes katalyseförderndes Aluminiumoxid wird als Trägermaterial bevorzugt. Wichtig ist die Einhaltung der für die Temperung des imprägnierten Trägermaterials vorgesehenen Temperaturspannen. Die Wirkung der abschließenden Reduktionsbehandlung, welche im obengenannten Temperaturbereich erfolgen muß, erstreckt sich auf alle durch die Imprägniermaßnahmen in den Träger eingebrachten Elemente, soweit diese in reduzierbarer Bindung vorliegen. Als Wasserstoff enthaltendes Gas kommen neben reinem Wasserstoff folgende Gasgemischungen in Betracht: aus Wasserstoff und Stickstoff, Wasserstoff und Edelgasen, Wasserstoff und CO₂, Wasserstoff mit einem in bezug auf den Katalysator inerten Gas. Die Mischungsverhältnisse können beliebig sein.

Eine günstig wirkende aktive Phase enthält als Nichtedelmetall das Aluminium. Auch Nickel kann vorteilhaft sein. Bei Verwendung von Aluminium werden Platingruppenmetalle und Aluminium im Gewichtsverhältnis 3:1-1:1 angewandt. Bei Einsatz von Nickel werden Platingruppenmetalle und Nickel im Gewichtsverhältnis 4:1-2:1 eingesetzt.

Um die Oberfläche des Trägermaterials zu stabilisieren, kann dieses vor dem Imprägnieren mit Cer-, Zirkonium- und Eisensalz oder vor dem Zusetzen von Oxiden dieser Elemente bei 900° C getempert werden. Das Trägermaterial kann vor dem Tempern mit der wäßrigen Lösung eines Erdalkalimetallsalzes getränkt werden. Calcium, Strontium oder auch Magnesium wird als Gitterstabilisator bevorzugt, weil diese gegenüber dem ebenfalls verwendbaren Element Barium ungiftig sind.

Damit die für die verbesserten Drei-Weg-Eigenschaften des erfindungsgemäßen Katalysators wesentlichen Temperbedingungen für das mit Cer-, Zirkon- und Eisensalz imprägnierte Trägermaterial von höchstens 700° C eingehalten werden können, werden das Cersalz am besten als Cermitrat, Ceracetat, Ammoniumcernitrat, Cercarbonat, Ceroxalat, Cerchlorid oder Cerclitrat, das Zirkonsalz als Zirkoncarbonat, Zirkonacetat, Zirkonnitrat, Ammoniumzirkoncarbonat, Zirkonoxychlorid, Zirkonformiat oder Zirkonpropionat und das Eisensalz als Eisenformiat, Eisennitrat, Eisenoxalat, Eisenthiocyanat, Eisen(II)-acetat, Eisenacetylacetonat oder Ammoniumeisenclitrat eingesetzt.

Wenn man das Trägermaterial auf einen wabenförmigen Träger aus Keramik oder Metall oder auf tragenden Schüttgutkörper anbringen will, so geschieht dies am besten durch Inberührungbringen des jeweiligen Trägers mit einer wäßrigen, gegebenenfalls ein Erdalkalimetallsalz, wie Calciumnitrat, gelöst enthaltenden Dispersion des Trägermaterials, Entfernen überschüssiger Dispersion und nachfolgendes Trocknen, wobei diese Arbeitsgänge gegebenenfalls mehrfach ausgeübt werden sowie Calcinieren bei Temperaturen von 900° C. Es schließt sich dann das Einbringen der Cer/Zirkon/Eisen-Komponente und das Aufbringen der aktiven Phase entsprechend den beschriebenen Maßnahmen an.

Eine den Verfahrensgang vereinfachende Durchführung der Beschichtung solcher Träger sieht vor, daß man den Waben- oder Schüttgutkörper durch Inberührungbringen mit einer wäßrigen, die Salze von Cer, Zirkon und Eisen gelöst oder die Oxide dieser Elemente enthaltenden Dispersion von Aluminiumoxid der Übergangsreihe in Berührung bringt, überschüssige Dispersion entfernt, trocknet, wobei diese Arbeitsgänge gegebenenfalls mehrfach ausgeübt werden und bei Temperaturen von 500-700° C calciniert und dann zur Aufbringung der aktiven Phase, wie oben beschrieben, verfährt. Dabei wird bevorzugt, Erdalkalimetall-stabilisiertes, insbesondere Calcium-stabilisiertes Al₂O₃ einzusetzen.

Die Erfindung erstreckt sich schließlich auch auf die Verwendung des vorstehend stofflich und herstellungsmäßig erläuterten Katalysators zur gleichzeitigen Beseitigung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden aus den Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen. Sie verläuft unter weitgehender Verschiebung des optimalen Betriebspunktes des Katalysators in Richtung zum optimalen Betriebspunkt eines Verbrennungsmotors, der eine über Sauerstoffsonde gesteuerte Gemischaußbereitung aufweist.

Der erfindungsgemäße Katalysator liefert eine Reihe überraschender Vorteile. So erlaubt er erstmals eine Verlagerung des optimalen Katalysator-Betriebspunktes in den mageren Abgasbereich, d. h. in Richtung des Luftüberschußbereichs. Aus der Publikation »Abgasemissionen von Kraftfahrzeugen in Großstädten und industriellen Ballungsgebieten« von Prof. Dr.-Ing. Hans May, 1973, Verlag TÜV Rheinland GmbH, Köln, ist bekannt, daß der minimale spezifische Kraftstoffverbrauch in diesem Gebiet bei $\lambda = 1,1$ erreicht wird. Während nun bisherige Katalysatoren mit Cer- und Zirkon-haltigen Gamma-Aluminiumoxid-Trägern nur Betriebspunkte im Bereich von $\lambda = 0,983-0,987$ erlaubten, lassen sich die Katalysatoren gemäß der Erfindung bei Betriebspunkten im Bereich von 0,998-1,005 betreiben. Die durch das synergistische Zusammenwirken der Elemente Cer, Zirkon und Eisen mit der aktiven Phase erzielte Verschiebung um $\lambda = 0,015$ zum mageren Bereich hin ermöglicht es, die Diskrepanz zwischen den optimalen Arbeitspunkten von Katalysator und Sauerstoffsonde zu verringern und damit die Gemischaußbereitung zu verbessern.

Durch die Verlagerung des CO/NO_x-Kreuzungspunktes zum mageren Abgasbereich hin kann der Motor mit magererer Einstellung betrieben werden, was zu erheblichen Kraftstoffeinsparungen führt.

Wenn der Katalysator mit magerem Abgas beaufschlagt wird, springt er überdies besser an, wodurch besonders die kritischen Emissionen in der Start- und Anwärmphase des Motors verringert werden.

Die neuen Katalysatoren zeigen des weiteren einen verbesserten Konvertierungsgrad der Schadstoffe und verbreitern ihren Betriebsbereich, das sogenannte Lambda-Fenster, stark. Durch geeignete Abstimmung der

Einsatzmengen für Cer, Zirkon und Eisen läßt sich der günstigste Betriebspunkt des Katalysators auf die jeweilige optimale Betriebsweise eines Verbrennungsmotors abstimmen.

Ferner weisen die erfindungsgemäßen Katalysatoren eine bessere Konvertierung als Funktion der Abgastemperatur auf. Dies bedeutet, daß ihre Ansprightemperaturen niedriger liegen.

Schließlich lassen sich bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren aus folgenden Gründen besser ausgebildete Sondersignale in einem mit Sauerstoff-Analysensonde im Abgasstrom arbeitenden elektronischen Regelungssystem erhalten: Beim Betrieb von CeO_2 und ZrO_2 im Trägermaterial »aktives Aluminiumoxid« enthaltenden Katalysatoren im erforderlichen Bereich $\lambda = 0,983-0,987$, wird die Sauerstoff-Meß-Sonde mit fettem Abgas beaufschlagt. Wie noch gezeigt werden wird, verfälscht sich dadurch das Sondersignal, welches vor dem Katalysator abgenommen wird und von dem im Abgas enthaltenen Wasserstoff und CO beeinflusst wird. Dieses Sondersignal ist im Vergleich zu einem Sondersignal, welches nach dem Katalysator abgenommen wird und als normal ausgeprägt bezeichnet werden kann, nicht voll ausgeprägt. Dadurch überspringt die Sondenspannung den Regelbereich des Systems, was zum Überspringen der Gemischbildung und damit zur Erhöhung der Emission führt.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators ermöglicht es, den Motor magerer zu betreiben, d. h. im Bereich von $\lambda = 0,998-1,005$. In diesem Bereich ist das Sondersignal weit besser ausgebildet, wodurch die gesamte Regelung genauer arbeitet, was wiederum zu einer Beaufschlagung des Katalysators mit einer Abgaszusammensetzung führt, welche eine optimale Konvertierung und eine weitere Verminderung der Emission erlaubt.

In den nachfolgenden Figuren zeigt

Fig. 1 die zur anwendungstechnischen Prüfung der erfindungsgemäßen Katalysatoren verwendete Anordnung, in der (1) den Motor darstellt, dessen Gemischaufbereitung durch die Regeleinheit (2) gesteuert wird. Die Regeleinheit (2) erhält ihre Einflußgrößen von der Sauerstoffsonde (3), welche im Abgasstrom des Motors angeordnet ist. Die Abgase durchströmen dann die Katalysator-Testkammer (4), wobei vor und nach dieser Kammer Proben abgezogen werden können, die den Analysengeräten (5) zugeführt werden. Am Schreiber (6) werden die Ergebnisse aufgezeichnet;

Fig. 2 die Abhängigkeit des Konvertierungsgrades vom Luft/Kraftstoffverhältnis A/F;

Fig. 3 die bezüglich einer 80, 85, 90%igen Konvertierung von CO und NO_x erreichbare λ -Fensterbreite bei bestimmten Katalysatorzusammensetzungen;

Fig. 4 die Verschiebung des optimalen Katalysatorbetriebspunktes ins Magere in Abhängigkeit von bestimmten Katalysator-Zusammensetzungen;

Fig. 5 das Sauerstoff-Meßsensorsignal vor und hinter einem Drei-Weg-Katalysator bei fettem Luft/Kraftstoffverhältnis von $\lambda = 0,9677-0,9992$ und

Fig. 6 das Sauerstoff-Meßsensorsignal vor und hinter einem Drei-Weg-Katalysator bei magerem Luft/Kraftstoffverhältnis von $\lambda = 1,0037-1,0175$.

Vergleichsbeispiel 1

Ein wabenförmiger Träger aus Cordierit wurde mit einer 30%igen wäßrigen Dispersion von gamma-Aluminiumoxid mehrfach durchspült, zwischen den einzelnen Spülvorgängen getrocknet und dabei mit 180 g Al_2O_3 belegt.

Im Anschluß daran erfolgte eine Trocknung bei 120° C und sodann eine Temperung bei 900° C. Nach dem Abkühlen wurde die mit dem Trägermaterial beschichtete Cordierit-Wabe so mit wäßrigen Lösungen von Cer- und Zirkonnitrat behandelt, daß nach Trocknung und Temperung bei 700° C während 60 Minuten 7,5 g Ceroxid und 10 g Zirkonoxid in der Al_2O_3 -Beschichtung verblieben. Danach wurde der beschichtete Verstärker in eine vereinigten wäßrige Lösung von Hexachloroplatinsäure/Rhodiumchlorid und Aluminiumnitrat getaucht und getrocknet. Der Gesamtedelmetallgehalt betrug nach dieser Behandlung 2,16 g EM bei einem Verhältnis $\text{Pt/Rh} = 5:1$ und der Aluminiumgehalt war 1,08 g, entsprechend einem Gewichtsverhältnis Edelmetall zu Nichtedelmetall wie 2:1. Schließlich erfolgte die Reduktion der auf dem Trägermaterial abgeschiedenen Edelmetallsalze im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 500° C für die Dauer von einer Stunde. Die spezifische BET-Oberfläche des so gefertigten Katalysators betrug 15-20 m^2/g .

Beispiel 1

Ein wabenförmiger Träger aus Cordierit wird wie im Vergleichsbeispiel 1 mit 180 g gamma-Aluminiumoxid belegt, bei 120° C getrocknet und bei 500° C getempert. Anstelle von normalem Aluminiumoxid wurde eines verwendet, welches durch Zugabe von Ca-Ionen eine zusätzliche Stabilisierung erhalten hatte.

Der so vorbereitete Probenkörper wurde dann mit einer wäßrigen Lösung aus Ceracetat, Zirkonacetat und Eisennitrat so behandelt, daß nach Trocknung und Temperung bei 700° C während 60 Minuten 6,6% Ceroxid, 6,6% Zirkonoxid und 6,6% Eisenoxid, jeweils bezogen auf die eingesetzte Aluminiumoxidsmenge, in der Trägerbeschichtung verblieben.

Die Imprägnierung der Trägerbeschichtung mit Edelmetall (Pt/Rh) und Aluminium erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben, so daß wiederum 2,16 g Edelmetall im Verhältnis $\text{Pt/Rh} = 5:1$ und 1,08 g Aluminium, entsprechend einem Gewichtsverhältnis Edelmetall zu Nichtedelmetall wie 2:1 als aktive Phase vorhanden waren. Die spezifische BET-Oberfläche des so gefertigten Katalysators betrug 18-24 m^2/g .

Es wurden noch 3 weitere Proben des erfindungsgemäßen Katalysators nach dem gleichen Verfahren und mit der gleichen Edelmetall- und Nichtedelmetallverteilung, wie oben beschrieben, hergestellt. Lediglich die Zusam-

29 07 106

mensetzung der als Träger der aktiven Phase fungierenden Oxidschicht wurde variiert und zwar

- a) 4,2% CeO₂, 5,6% ZrO, 1% Fe₂O₃,
- b) 4,2% CeO₂, 5,6% ZrO, 2% Fe₂O₃,
- c) 4,2% CeO₂, 5,6% ZrO, 4% Fe₂O₃,

bezogen auf die eingesetzte Aluminiumoxidmenge.

Beispiel 2

Die gemäß Vergleichsbeispiel 1 und Beispiel 1 hergestellten Katalysatoren wurden im Abgasstrom eines Ottomotors mit der Anordnung gemäß Fig. 1 auf ihre Funktion als Drei-Weg-Katalysator überprüft. Die Testparameter waren folgende:

- 4 Zylinder Einspritzmotor
 - dynamischer Test:
 - λ -Schwankungsbreite:
 - Abgastemperatur:
 - Raumgeschwindigkeit:
 - Katalysatoralterung:
 - λ -Testbereich:
- Frequenz 1 HZ
 $\pm 0,068$
450° C
75 000 h⁻¹
Motor 150 h
0,975-1,008

Vor dem Katalysator wurde folgende Abgaszusammensetzung gemessen:

- CO 3-1,5 Vol.-%
- HC 380-300 ppm
- NO_x 2400-1700 ppm
- O₂ 1,7 Vol.-%
- CO₂ 10-12 Vol.-%

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren sind zusammen mit demjenigen des Vergleichskatalysators in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1: Konvertierung = f(λ)
Mittelwerte von jeweils zwei Proben

Katalysator nach Beispiel	Kreuzungspunkt CO/NO _x % HC %		Kreuzungspunkt bei Lambda	Lambda-Fenster CO/NO _x bei HC-Konvertierung		
	CO/NO _x %	HC %		80%	85%	90%
Vergleichsbeispiel 1	87,5	91	0,983	0,032	0,011	-
1 a	86,5	89	0,988	0,033	0,015	-
1 b	91,0	89	0,995	0,036	0,021	-
1 c	92,5	89	0,9975	0,044	0,024	0,008

Durch Zugabe von Eisenoxid, zusammen mit Cer- und Zirkonoxid zum Aluminiumoxid, ändert sich die dynamische Funktion des erfindungsgemäßen Katalysators im Vergleich zu nur Cer-/Zirkonoxid enthaltenden Katalysatoren wesentlich:

- A In Fig. 2 sind die CO, HC und NO_x-Konvertierungen der Katalysatoren, hergestellt nach dem Vergleichsbeispiel 1 bzw. Beispiel 1, als Funktion des Luft-Kraftstoffverhältnisses dargestellt. Der Kreuzungspunkt der CO/NO_x-Konvertierungskurven ist beim erfindungsgemäßen Katalysator um $\Delta\lambda = 0,015$ ins Magerere verschoben, was eine magerere Betriebsweise des Systems Motor/Katalysator ermöglicht und dadurch zu deutlich geringerem Kraftstoffverbrauch führt. Wird der Katalysator aber mit magerem Abgas beaufschlagt, so springt er besser an, wodurch besonders die sehr kritischen Emissionen zu Startbeginn des Motors verringert werden.
- B Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Katalysators ist, wie aus Tabelle 1 und Fig. 2 ersichtlich, der höhere Konvertierungsgrad von CO und NO_x, was zu einer weiteren Reduzierung der Umweltbelastung führt.
- Aus Fig. 3 geht hervor, wie durch bestimmte Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Katalysatoren die Lambda-Fensterbreite variiert bzw. verbreitert werden kann. Das Lambda-Fenster zeigt die CO- und NO_x-Konvertierungen bei einem bestimmten Umsetzungsgrad der Kohlenwasserstoffe, ist mithin ein Maß für die Breite des Einsatzbereiches eines Katalysators. Bei steigendem Gehalt des erfindungsgemäßen Katalysators an der Eisenoxidkomponente wird das Lambda-Fenster gegenüber dem Vergleichskatalysator beträchtlich erweitert.

- C Fig. 4 zeigt die Verschiebung des optimalen Katalysatorbetriebspunktes ins Magere in Abhängigkeit von bestimmten Katalysatorzusammensetzungen gemäß der Erfindung. Wie aus der Kurve hervorgeht, ist ein Optimum der Verschiebung bei einem Gehalt an der Eisenoxidkomponente von 2-6%, bezogen auf das eingesetzte Aluminiumoxid, erreichbar.
- Beim Betrieb des Vergleichskatalysators (Vergleichsbeispiel 1) im für die Erzielung befriedigender Konversionen erforderlichen Bereich $\lambda = 0,983-0,987$, wird die Sauerstoff-Meßsonde 3 in Fig. 1 mit fettem Abgas beaufschlagt. Wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, verfälscht sich dadurch das SONDENSIGNAL. Die Fig. 5 und 6 zeigen ein SONDENSIGNAL vor und nach einem Katalysator, an dem der im Abgas enthaltene Wasserstoff und ein Teil des Kohlenmonoxids konvertiert werden; diese Schadstoffe beeinflussen das SONDENSIGNAL. Im Vergleich zu dem SONDENSIGNAL nach Katalysator, welches als normal bezeichnet werden kann, ist das SONDENSIGNAL vor Katalysator in Fig. 5 im Katalysator-Regelbereich nicht voll ausgeprägt. Dadurch überspringt die SONDENSIGNAL die Regelbereich des Systems, was zum Überspringen der Gemischbildung und damit zur Erhöhung der Emissionen führt.
- Bei Einsatz des erfindungsgemäß hergestellten Katalysators ist es möglich, den Motor magerer zu betreiben ($\lambda = 0,998-1,005$). In diesem Bereich ist das SONDENSIGNAL, wie aus Fig. 5 und 6 zu ersehen ist, weit besser ausgebildet. Dadurch arbeitet die gesamte Regelung genauer und der Katalysator wird mit der Abgaszusammensetzung beaufschlagt, welche für eine optimale Konvertierung erforderlich ist. Die Emissionen werden also weiter vermindert.
- D Durch die vorgesehene mengenmäßige Bemessung der drei Zusatzelemente zum Trägermaterial des erfindungsgemäßen Katalysators besteht die Möglichkeit, den günstigsten Betriebspunkt des Katalysators auf die jeweils optimale Betriebsweise des Motors abzustimmen.

Beispiel 3

- A Die gemäß dem Vergleichsbeispiel 1 und Beispiel 1 hergestellten Katalysatoren wurden im Abgasstrom eines Ottomotors auf ihre Konvertierfähigkeit in Abhängigkeit von der Abgastemperatur untersucht. Die Testparameter waren folgende:

- 4 Zylinder Einspritzmotor
- $\lambda = 1,0026$
- Abgastemperaturen: 200-450° C
- Raumgeschwindigkeit: 75 000 h⁻¹
- Katalysatoralterung: Motor 150 h λ ca. 0,995

Vor dem Katalysator wurde folgende Abgaszusammensetzung gemessen.

CO	0,45 Vol %
HC	260 ppm
NO _x	3000 ppm
O ₂	0,46 Vol %
CO ₂	15,0 Vol %

Wie aus der Tabelle II ersichtlich ist, wird die Ansprungtemperatur, das ist diejenige Temperatur, bei der ein 50%iger Umsatz erreicht ist, bei allen drei Schadstoffkomponenten herabgesetzt.

Tabelle II: Konvertierung = f (Abgastemperatur)

Mittelwert aus zwei Proben

Katalysator nach Beispiel	CO 50%	CO 90%	HC 50%	HC 70%	NO 50%	NO _x 90%	CO*) max	CO*) max	Co*) max
Vergleichsbeispiel 1	328	368	337	349	337	385	97,8	94,8	94,5
I a	325	361	336	344	335	390	97,8	93,1	93,1
I b	321	367	335	343	329	384	96,7	92,3	95,5
I c	321	372	334	341	329	382	95,6	92,1	96

*) Abgastemperatur 450°

- B Ein gemäß Beispiel 1 hergestellter Katalysator wurde im Abgasstrom eines Ottomotors auf seine Konvertierfähigkeit in Abhängigkeit von der Abgastemperatur bei verschiedenen Luft/Kraftstoffverhältnissen untersucht. Die Testparameter waren folgende:

- 4 Zylinder Einspritzmotor
- $\lambda = 0,9826; 0,9930; 1,0024$
- Abgastemperaturen: 200-450° C
- Raumgeschwindigkeit: 75 000 h⁻¹
- Katalysatoralterung: Motor 150 h λ ca. 0,995

29 07 106

Vor dem Katalysator wurde folgende Abgaszusammensetzung gemessen:

	$\lambda = 0,9826$	$\lambda = 0,9930$	$\lambda = 1,0024$
CO Vol %	0,92	0,67	0,46
HC ppm	269	245	265
NO _x ppm	2370	2430	2990
O ₂ Vol %	0,36	0,40	0,46
CO ₂ Vol %	14,75	14,95	15,0

Dieses Beispiel verdeutlicht, wie die Anspringtemperaturen für CO und HC des Katalysators, durch Verschiebung des Luft/Kraftstoffverhältnisses ins Magerere, niedrigere Werte ergeben, da für die Konvertierung mehr Sauerstoff zur Verfügung steht. Die Ergebnisse dieser Testreihe sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle III: Konvertierung = f (Abgastemperatur bei verschiedenen λ -Werten)

Katalysator nach Beispiel	λ	CO 50%	CO 90%	HC 50%	HC 70%	CO*) max	CO*) max
1	0,9826	342	374	350	359	97,6	91,0
1	0,9930	332	368	342	359	96,6	90,3
1	1,0024	325	367	340	359	95,5	88,2

*) Abgastemperatur 450° C

Beispiel 4

Es wurden je ein Katalysator nach dem Vergleichsbeispiel 1 (Vergleichskatalysator) und Beispiel 1 (Katalysator gemäß der Erfindung) hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle des Aluminiums in der aktiven Phase Nickel im Gewichtsverhältnis 4 : 1 vorlag. Die Testergebnisse waren tendenzmäßig gleich wie in den Beispielen 2 und 3 beschrieben.

Beispiel 5

Je ein wabenförmiger Träger aus einer hochtemperaturfesten, zunderbeständigen Eisen, Aluminium und Chrom enthaltenden Metalllegierung wurde zur Schaffung einer verankerungsgünstigen Oberfläche in einem sauerstoffhaltigen Gas 3 Stunden bei 950° C erhitzt, und in gleicher Reihenfolge wie in dem Vergleichsbeispiel 1 und in Beispiel 1 mit Katalysatormaterial beschichtet.

Die Belegung des Trägers erfolgte mit 180 g aktivem Aluminiumoxid, welches 4 g Cer- und 6 g Zirkonoxid beim Vergleichskatalysator und 4 g Cer-, 6 g Zirkon- und 5,4 g Eisenoxid beim erfindungsgemäßen Katalysator enthält. Die aktive Phase setzte sich zusammen aus 1,64 g Edelmetall im Verhältnis Pt : Rh = 5 : 1 und 0,85 g Aluminium.

Die Testergebnisse am Motorprüfstand waren tendenzmäßig gleich, wie sie in den Beispielen 2 und 3 erhalten wurden.

Beispiel 6

Zwei Liter Trägermaterial als geformtes Schüttgut aus aktivem Aluminiumoxid mit einem Schüttgewicht von ca. 0,5 kg/l wurden in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wurde mit einer Ce/Zr-Salzlösung imprägniert, entsprechend einem Gehalt von 4,7 g Cer- und 13,3 g Zirkonoxid, der andere erfindungsgemäß mit einer Ce/Zr/Fe-Salzlösung entsprechend einem Gehalt von 4,7 g Cer, 13,3 g Zirkon- und 7,5 g Eisenoxid. Nach Trocknung bei 150° C und einer einstündigen Temperung bei 700° C des so behandelten Schüttgutes erfolgte das Ausbringen der aktiven Phase auf das Schüttgut durch in Berührungbringen mit einer wäßrigen Lösung von Hexachloroplatinsäure und Rhodium-III-Chlorid mit einem Verhältnis Pt/Rh = 10 : 1 in der Weise, daß auf den beiden Teilen je 0,4 g Edelmetall enthalten waren. Nach dem Trocknen bei 150° C wurden die beiden Katalysatoren einer einstündigen reduktiven Behandlung mit Wasserstoff bei 550° C unterzogen. Die Testergebnisse waren tendenzmäßig gleich wie in den Beispielen 2 und 4 beschrieben.

Beispiel 7

Die Herstellung des Vergleichskatalysators und des erfindungsgemäßen Katalysators erfolgte nach der Rezeptur des Vergleichsbeispiels 1 und des Beispiels 1. Die Aluminiumoxidaufschlämmung wurde jedoch vor dem Ausbringen auf dem Träger mit einem Gemisch der Oxide von Cer, Zirkon bzw. Cer, Zirkon und Eisen versetzt, so daß die in diesen Beispielen angegebenen Zusammensetzungen bezüglich ihrer Oxide nach Temperung bei 700° C vorlagen. Es wurde dann weiter verfahren, wie im Vergleichsbeispiel 1 und im Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse waren tendenzmäßig die gleichen wie in den Beispielen 2 und 3 beschrieben.

Vergleichsbeispiel 2

Die Herstellung erfolgte wie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben. Es wurde lediglich das Verhältnis Pt:Rh über einen weiten Bereich variiert, alle anderen Gewichts- und Verhältnisangaben blieben unverändert. Die Edelmetallverhältnisse waren wie folgt:

- a) Pt:Rh = 2:1
- b) Pt:Rh = 5:1
- c) Pt:Rh = 11:1
- d) Pt:Rh = 19:1

Die Reduktion der auf dem Trägermaterial abgeschiedenen Edelmetallsalze erfolgte mit Formiergas (5% H₂/Rest N₂) bei einer Temperatur von 600° C für die Dauer von eineinhalb Stunden. Die spez. BET-Oberfläche des so gefertigten Katalysators betrug 15–20 m²/g.

Beispiel 8

Die Herstellung erfolgte wie im Beispiel 1 c beschrieben. Es wurde lediglich das Verhältnis Pt:Rh über den gleichen Bereich variiert, wie im Vergleichsbeispiel 2. Die Gewichts- und anderen Verhältnisangaben sind gegenüber Beispiel 1 c gleichgeblieben. Die Edelmetallverhältnisse waren wie folgt:

- a) Pt:Rh = 2:1
- b) Pt:Rh = 5:1
- c) Pt:Rh = 11:1
- d) Pt:Rh = 19:1

Die Reduktion der auf dem Trägermaterial abgeschiedenen Edelmetallsalze erfolgte mit Formiergas bei einer Temperatur von 600° C für die Dauer von eineinhalb Stunden. Die spezifische BET-Oberfläche eines so gefertigten Katalysators betrug 18–24 m²/g.

Beispiel 9

Die gemäß Vergleichsbeispiel 2 und Beispiel 8 hergestellten Katalysatoren wurden im Abgasstrom eines Ottomotors mit der Anordnung wie in Fig. 1 beschrieben, getestet und auf ihre Funktion als Drei-Weg-Katalysator überprüft. Die Testparameter waren folgende:

- 4-Zylinder Einspritzmotor
- dynamischer Test: Frequenz 1 Hz, $\lambda = 0,995$
- λ -Schwankungsbreite: $\pm 0,068$
- Abgastemperatur: 450° C
- Raumgeschwindigkeit: 75 000 150 h⁻¹
- Katalysatoralterung: Motor 150 h

Vor dem Katalysator wurde folgende Abgaszusammensetzung gemessen.

CO 2,55 Vol %
 HC 355 ppm
 NO_x 1820 ppm
 O₂ 1,82 Vol %
 CO₂ 10,5 Vol %

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren des Beispiels 8 sind zusammen mit den Vergleichskatalysatoren des Vergleichsbeispiels 2 in Tabelle IV enthalten:

Tabelle IV

Mittelwerte von jeweils 2 Proben

Katalysator nach Beispiel	% CO	% HC	% NO _x
Vergleichsbeispiel 2 a	94,0	89,3	90,9
8 a	92,6	89,0	98,1
Vergleichsbeispiel 2 b	87,5	89,3	78,3
8 b	89,4	89,3	86,3
Vergleichsbeispiel 2 c	84,7	84,6	67,5
8 c	89,0	90,2	80,2
Vergleichsbeispiel 2 d	80,5	84,1	56,5
8 d	87,5	91,6	77,6

29 07 106

Es wird hier wiederum bestätigt, daß der erfindungsgemäße Katalysator, wie schon in Beispiel 2, dem Vergleichskatalysator speziell in der NO_x -Konvertierung weit überlegen ist, ja sogar bei einem Pt : Rh-Verhältnis von 19 : 1 noch brauchbare NO_x -Umsätze bringt.

5

Hierzu 6 Blatt Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ZEICHNUNGEN BLATT 2

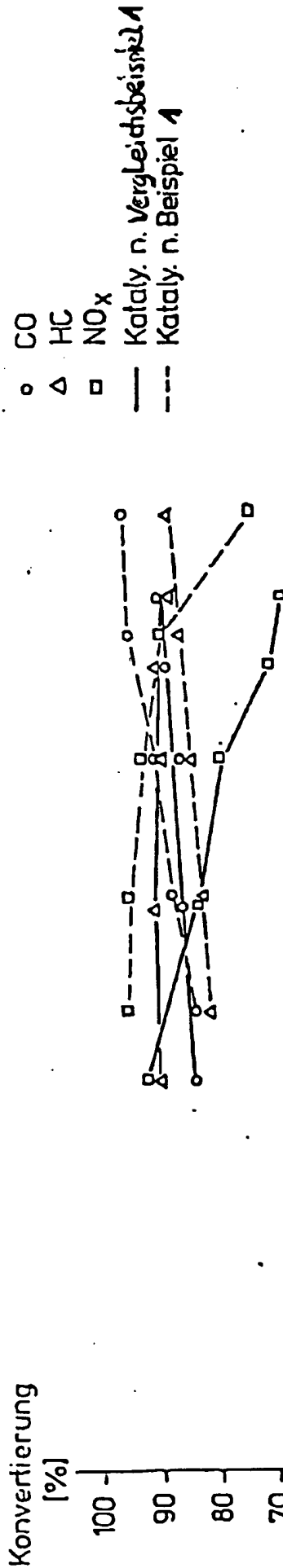
Numm.

29 07 106

Int. Cl. 4:

B 01 J 23/89

Veröffentlichungstag: 19. Dezember 1985



CO/NO_x 87,5% CO/NO_x 94,0%
 $\lambda = 0,983$ $\lambda = 0,998$

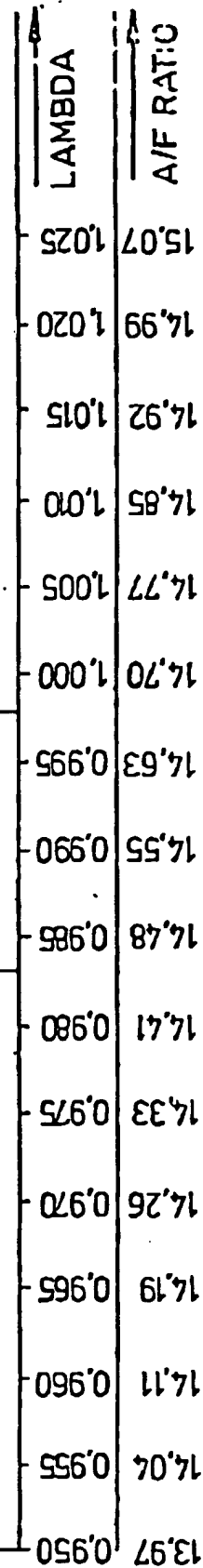


Fig. 2

ZEICHNUNGEN BLATT 3

Numm.

29 07 108

Int. Cl.

B 01 J 23/89

Veröffentlichungstag: 19. Dezember 1985

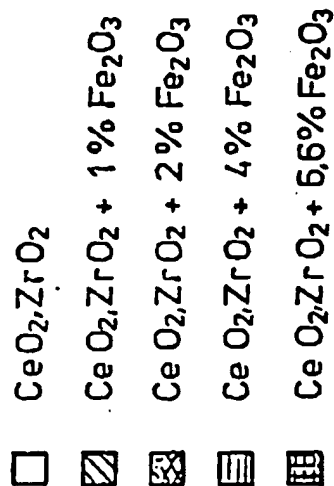
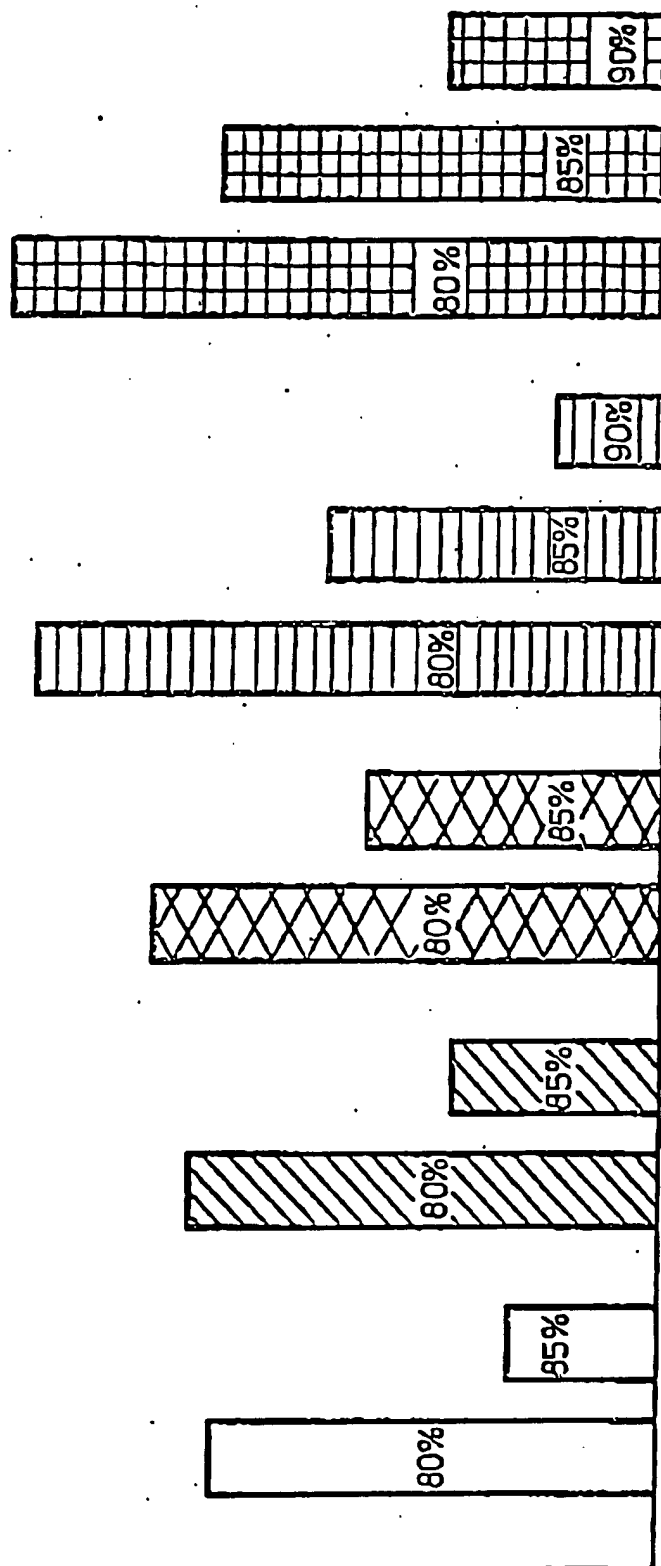


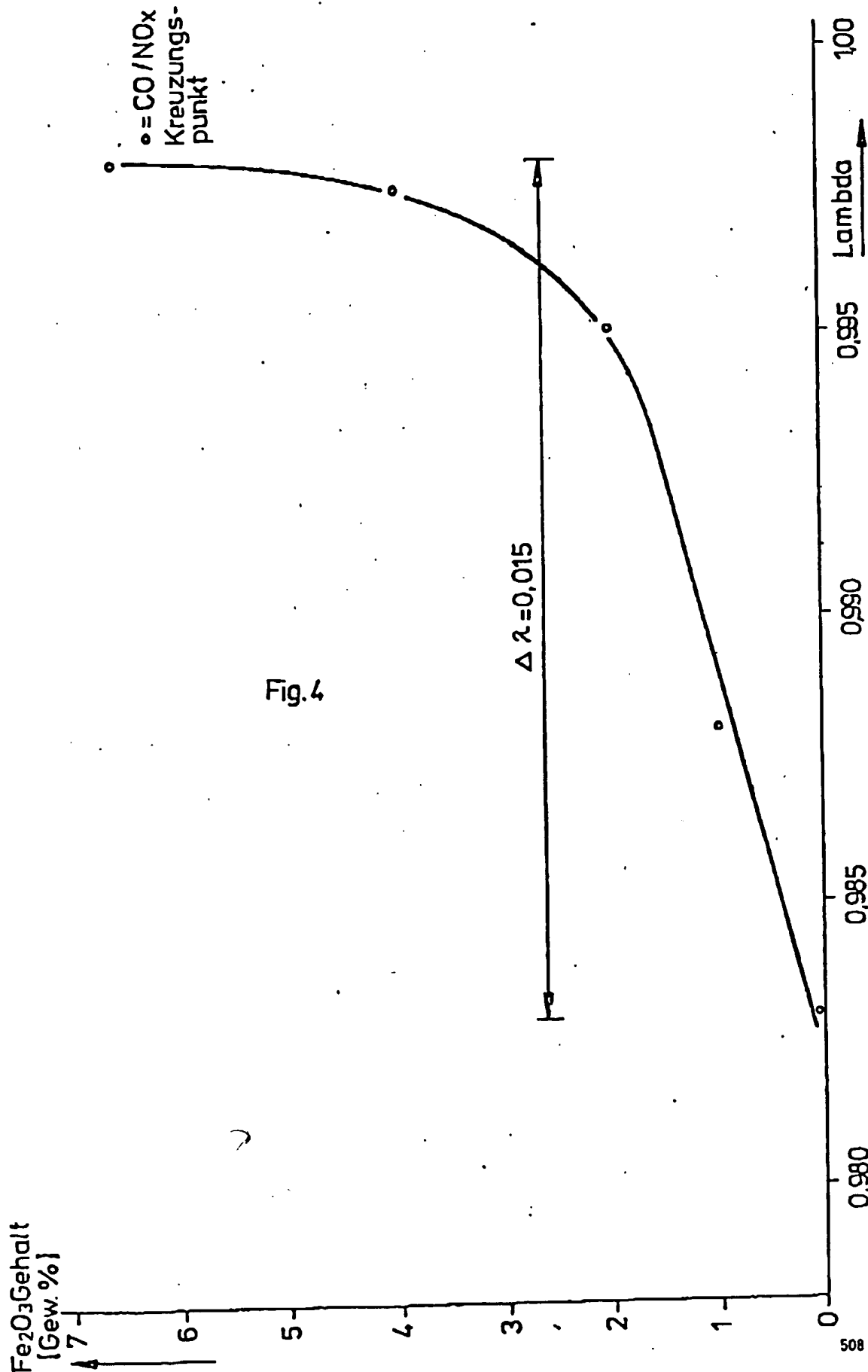
Fig. 3

Fensterbreite
 $\Delta \lambda$

0,06
 0,05
 0,04
 0,03
 0,02
 0,01



CO/NOx Konvertierung bei 80,85 und 90% HC Konvertierung



ZEICHNUNGEN BLATT 5

Nummer

29 07 106

Int. Cl.:

B 01 J 23/89

Veröffentlichungstag: 19. Dezember 1985

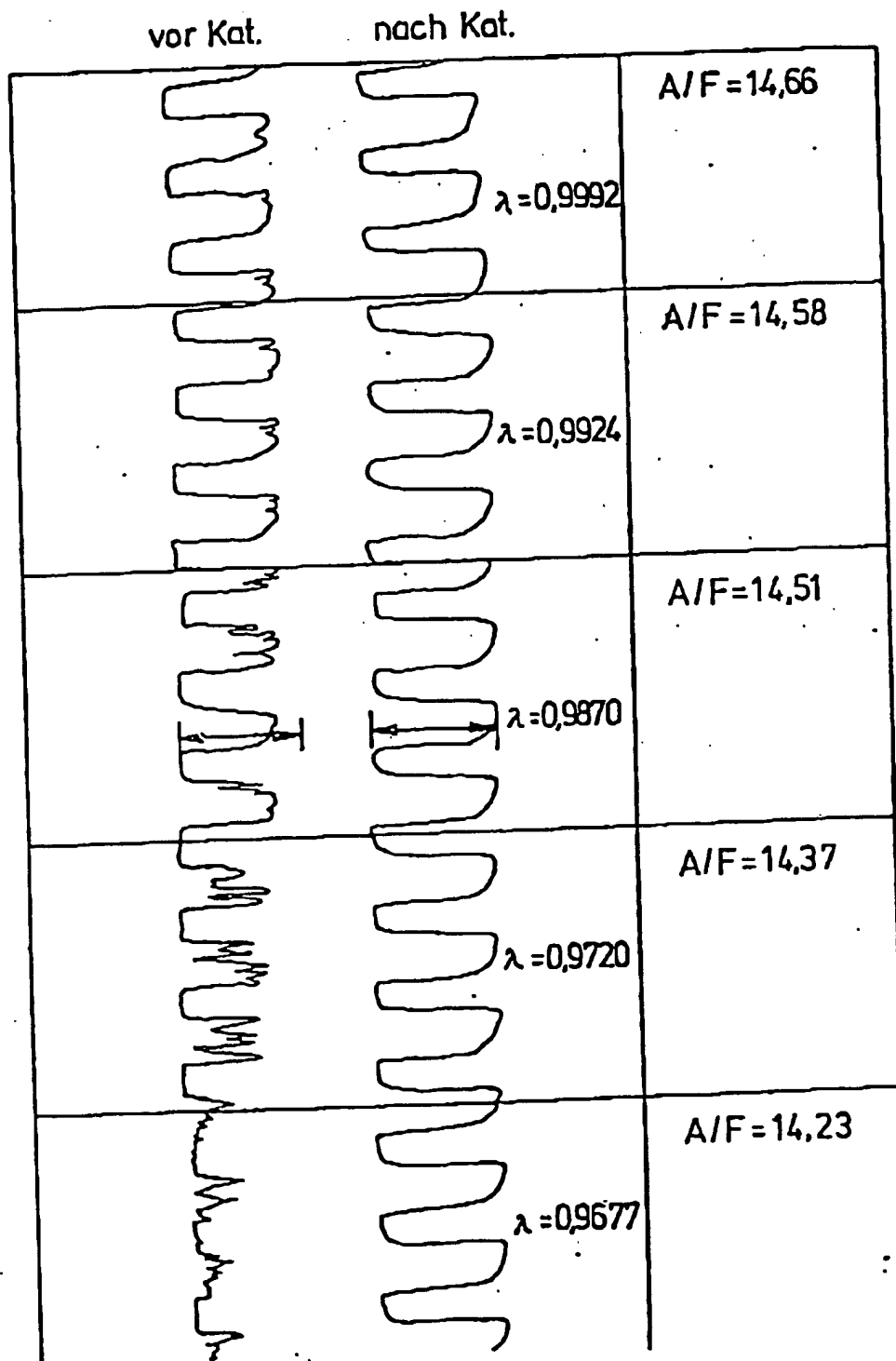


Fig. 5.

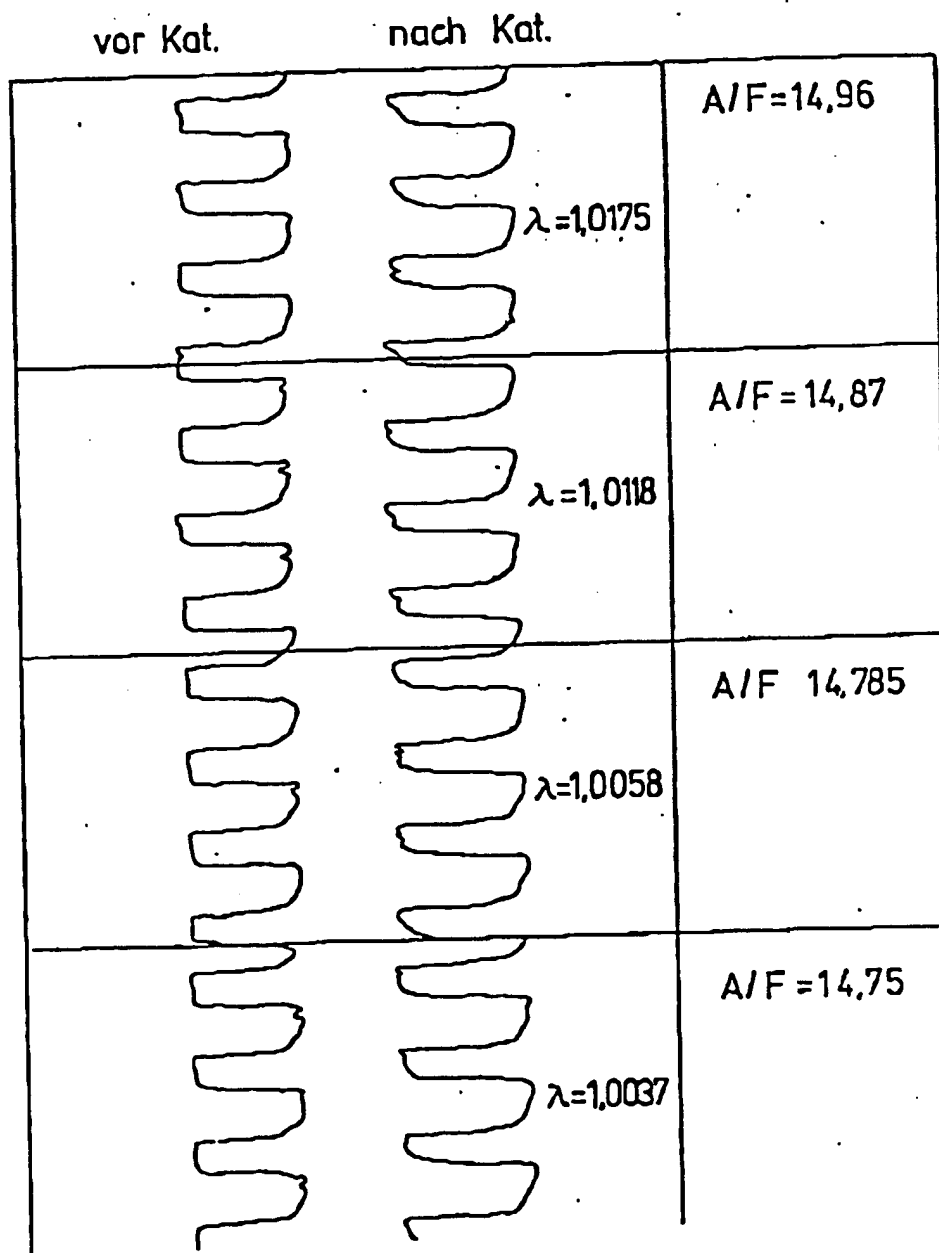


Fig. 6

Fig. 1

